Ueber die

Paranitrobenzoylessigsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

philosophischen Fakultät

der kgl. Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Gustav Bellenot

aus Neuchâtel (Schweiz).

München

Akademische Buchdruckerei von F. Straub

1885.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Privatdocenten Dr. W. H. Perkin (junior), unter dessen Leitung vorliegende Arbeit entstand, für seinen Beistand mit Rath und That, sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor A. Baeyer, für das rege Interesse, mit dem er den Verlauf der Arbeit verfolgte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Unter den Körpern, die durch ihre Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet sind, besitzt der von Geuther durch die Einwirkung von Natrium auf Essigaether dargestellte Acetessigaether ein besonderes Interesse, da derselbe sich als ein vorzügliches Mittel zum Aufbau organischer Verbindungen erwiesen hat.

Geuther wurde bei Beginn seiner Untersuchung von der eigenthümlichen Idee geleitet, dass die Essigsäure zwei Hydroxylgruppen enthalte und daher zweibasisch sein müsse.

Um ein zweibasisches Salz zu erhalten, studirte er zunächst die Einwirkung von Natrium auf geschmolzenes Natriumacetat. — Da nach diesem Verfahren das erwartete Resultat nicht erzielt wurde, suchte er dasselbe durch die Einwirkung von Natrium auf den Aethylaether der Essigsäure zu erreichen.

Er fand in der That, dass Natrium von demselben bei gelinder Wärme unter lebhafter Reaktion und bedeutender Wasserstoffentwicklung allmälig gelöst wurde. — Das kaum gefärbte, halbfeste Reaktionsprodukt enthielt neben essigsaurem Natrium und Natriumaethylat ein nur schwer rein zu erhaltendes, an feuchter Luft und durch Wasser leicht veränderliches, aus einer Mischung von Aether mit wenig absolutem Alkohol in federartigen Nadeln krystallisirendes

Natriumsalz, dessen Zusammensetzung der Formel $C^6H^9NaO^3$ entspricht. — Geuther nannte letzteres „Dimethylencarbonaethylenaethernatron". — In der Absicht das Natrium gegen organische Radikale auszutauschen, liess er zunächst Jodaethyl auf dieses Natronsalz einwirken, und erhielt so einen Körper von der Formel $C^6H^9(C^2H^5)O^3$, von ihm „Dimethylencarbonaethylenaether" genannt, als aetherartigriechende von Alkalien zersetzbare Flüssigkeit, die bei 196° siedete.

Auf ähnliche Weise entstand durch die Einwirkung von Jodmethyl ein bei 183° siedender Körper von der Formel $C^6H^9(CH^3)O^3$, welchen er „Dimethylencarbonmethylenaether" nannte.

Er stellte zunächst Versuche an, die Stammsubstanz des Natriumsalzes selbst zu gewinnen, indem er letzteres in Kohlensäurestrom auf 100—200° erhitzte oder mit Salzsäure zusammen brachte. Er fand, dass in diesen Fällen das Natrium eliminirt wurde, unter Bildung eines farblosen bei 175°—177° siedenden, neutralen, obstartigriechenden Flüssigkeit von der Formel $C^6H^{10}O^3$, dessen Lösung durch Eisenchlorid violett gefärbt wurde und welche er mit dem Namen „Dimethylencarbonsäureaethylenaether" oder „Diacetsäureaether" bezeichnete.

Zwei Jahre später publicirte Geuther einen ausführlicheren Bericht über die Einwirkung von Natrium auf Essigaether, in welchem er behauptete, dass die von ihm erhaltene Natriumverbindung das Salz einer Säure sei, die er „Aethyldiacetsäure" nannte. — Die Produkte der Einwirkung von Alkyljodiden betrachtete er jetzt als den zusammengesetzten Aether dieser Säure. — Er fand weiter, dass diese Säure mit Wasser in zusgeschmolzenem Rohr auf 150° erhitzt oder noch leichter mit verdünnten Mineralsäuren gekocht, in Kohlensäure, Alkohol und Aceton zerfällt.

Ehe diese zweite Abhandlung von Geuther erschienen war, publicirten Frankland und Duppa die ersten Resultate ihrer Untersuchungen über die Einwirkung von Natrium auf Essigaether und zwar gelangten sie zu fast denselben Resultaten wie Geuther. Sie liessen auf das Rohprodukt der Reaktion sofort Aethyljodid einwirken und bekamen dabei vier verschiedene Produkte, nämlich:

Aethylessigsäureaether; Diaethylessigsäureaether; einen bei 195° siedenden Aether, welcher sich als identisch mit dem von Geuther beschriebenen Aethylacetsäureaether erwies und von ihnen „Aethylacetonkohlensaures Aethyl" genannt wurde; endlich einen bei 210—212° siedenden Aether, welcher bei Verseifung mit starken Basen Kohlensäure, Alkohol und diaethylirtes Aceton lieferte.

Bei der Anwendung anderer Alkyljodide wurden ganz analoge Produkte erhalten: z. B. Methyljodid lieferte Propionsäureaether, Dimethylessigsäureaether, Methylacetonkohlensaures und Dimethylacetonkohlensaures Aethyl.

Auch Frankland und Duppa untersuchten die Produkte der Verseifung dieser Geuther'schen Diaethyldiacetsäure und ihrer Homologen und bekamen neben Kohlensäure, Alkohol und Aceton, resp. einfach und zweifach alkylirte Acetone.

Die genannten Forscher drückten den Vorgang der Einwirkung von Natrium auf Essigaether durch die folgende Gleichung aus:

$$4\begin{cases}CH^3\\ |\\ COO\,C^2H^5\end{cases} + Na_2 = 2\begin{cases}CH^3\\ |\\ CO\\ |\\ CHNa\\ |\\ COO\,C^2H^5\end{cases} + 2\,C^2H^5OH + H^2$$

Behandelt man diese Natrium-Verbindung des Acet-

kohlensäureaethers mit Aethyljodid, so bekommt man aethylsubstituirte Derivate desselben nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH\,Na \\ | \\ COO\,C^2H^5 \end{array} + JC^2H^5 = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH\,C^2H^5 \\ | \\ COO\,C^2H^5 \end{array} + Na\,J.$$

Dieser Aethylacetonkohlensäureaether gibt dann bei der Verseifung aethylirtes Aceton, Kohlensäure und Alkohol:

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH\,C^2H^5 \\ | \\ COO\,C^2H^5 \end{array} + 2\,NaOH = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^2\,C^2H^5 \end{array} + C^2H^5OH + CO^3Na^2.$$

Diese Auffassung von Frankland und Duppa hat sich später als richtig erwiesen; das Hauptprodukt der Einwirkung von Natrium auf Essigaether ist in der That, wie aus ihrer Formel ersichtlich, nichts anderes als der Aether einer Acetylessigsäure.

Geuther hatte in seiner ersten Arbeit den Acetessigaether als einen Aether betrachtet und nannte ihn „Diacetsäureaether, während er in seiner zweiten Abhandlung denselben wegen seiner Eigenschaft, Salze zu bilden, als eine Säure, die sogenannte „Aethyldiacetsäure" ansieht.

Lippmann [1]) erklärte dagegen den Acetonkohlensäureaether für eine ungesättigte Verbindung, da derselbe nach seinen Versuchen sich mit einem Moleküle Brom ohne Austritt von Bromwasserstoff zu dem Additionsprodukt $C^6H^{10}Br^2O^3$ vereinigen soll — eine Angabe, welche mit der Auffassung desselben als ein Acetylessigaether nicht in

1) Jahresbericht für Chemie. 1868. 510.

Einklang zu bringen war. In einer vor kurzer Zeit erschienenen Abhandlung schloss sich Geuther [1]) der Lippmann'schen Ansicht an, indem er auf einige von Wedel [2]) erhaltene Resultate gestützt, annimmt, die Constitution des Acetessigaethers sei

$$CH^3 - C(OH) = CH - COOC^2H^5.$$

Inzwischen hatte aber Duisberg [3]) bewiesen, dass das Produkt der Einwirkung von einem Molekül Brom auf Acetessigaether nicht ein Additionsprodukt $C^6H^{10}Br^2O^3$, sondern vielmehr ein Substitutionsprodukt ist — ein direkter Beweis also, dass der Acetessigaether keine ungesättigte Verbindung sein kann.

Ein schlagender Beweis für die Richtigkeit der von Frankland und Duppa aufgestellten Formel für den Acetessigaether ist durch die Synthese desselben von A. E. Matthews und W. R. Hodgkingson [4]) aus Acetoncyanid geliefert worden. Sie fanden, dass wenn man Acetoncyanid mit Salzsäure in alkoholischer Lösung behandelt, dasselbe direkt in Acetessigaether übergeführt wird nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CN \end{matrix} + C^2H^5OH + H^2O = \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^2 \\ | \\ COOC^2H^5 \end{matrix} + NH^3.$$

Es muss also der Acetessigaether als der Aether einer Carbonsäure des Acetons betrachtet werden.

Umgekehrt ist es vor kurzer Zeit Ceresole [5]) gelungen,

1) Annal. 219. 119—128.
2) Annal. 219. 71—119.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVI. 294.
4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XV. 2679.
5) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XV. 1871.

durch Stehenlassen des Acetessigaethers mit einer $2^1/_2$ procentigen wässerigen Kalilösung, aus demselben durch einfaches Verseifen die Acetessigsäure selbst zu isoliren. — Diese sehr unbeständige Säure zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erwärmen, quantitativ in Aceton und Kohlensäure nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^2 \\ | \\ COOH \end{array} \quad = \quad \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{array} \quad + CO^2.$$

Wislicenus, der im Laufe seiner ausgedehnten Arbeiten „über den Acetessigaether“ die Spaltungsprodukte dieses Körpers und seiner Derivate gründlich studirte, hatte diese Säure, von welcher der Acetessigaether selbst sich direkt ableitet, niemals bekommen, sondern nur dessen Zersetzungsprodukte nämlich Keton, Essigsäure und Kohlensäure. Er fand, dass wenn man Acetessigaether oder seine Derivate mit Alkalien kocht, derselbe in zwei Richtungen gespalten wird, indem einerseits durch Abspaltung von Kohlensäure Ketone entstehen, andererseits durch Eliminirung der Acetylgruppe eine Säure erhalten wird nach den folgenden Gleichungen:

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ C[R.R'] \\ | \\ COO\,C^2H^5 \end{array} + 2\,KOH = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH\,(R.R') \end{array} + K^2CO^3 + C^2H^5OH.$$

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ C\,(R.R') \\ | \\ COO\,C^2H^5 \end{array} + 2\,KOH = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ COOK \end{array} + \begin{array}{l} C(R.R')H \\ | \\ COOK \end{array} + C^2H^5OH.$$

Bei der Verseifung mit verdünnten Kalilösungen entstehen neben einer geringen Menge von organischen Säuren hauptsächlich Ketone, während bei der Anwendung von concentrirter Kalilauge fast ausschliesslich organische Säuren gebildet werden.

Der Ersatz der Wasserstoffatome des Acetessigaethers durch Alkyl- und Säure-Radicale ist besonders durch die berühmten Arbeiten Wislicenus und seinen Schülern in umfassender Weise durchgeführt worden.

Dagegen hat sich das Studium der Veränderungen, welche auf die Gegenwart der Ketongruppe sich beziehen, als mit besonderen Schwierigkeiten verbunden gezeigt, weil es nie sicher war, ob die Methylgruppe sich dabei betheiligte oder nicht.

Es war daher sehr wünschenswerth eine dem Acetessigaether analoge Verbindung der aromatischen Reihe, wie z. B. den Benzoylessigaether:

$$C^6H^5 - CO - CH^2 - COO\,C^2H^5$$

darzustellen, von dem zu erwarten war, dass er die Reaktionsfähigkeit des Acetessigaethers mit einer grösseren Beständigkeit verbinden würde.

Dieser Benzoylessigaether wurde vor kurzer Zeit von Baeyer[1]) entdeckt. Die Darstellung desselben beruht auf der von Friedel aufgefundenen Eigenschaft der Acetylenderivate, beim Auflösen in concentrirter Schwefelsäure, Wasser zu addiren. Friedel[2]) fand nämlich, dass wenn man Phenylacetylen, $C^6H^5 - C \equiv CH$, mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur mischt, dasselbe sich unter bedeutender Wärmeentwicklung und Braunfärbung auflöst. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein Oel ab, welches sich als Acetophenon erwies.

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XV. 2705.
2) Bullet. Soc. chim. 1881. 35. 54.

Es hatte sich daher durch einfache Wasseraddition aus dem Phenylacetylen Acetophenon gebildet nach der Gleichung:

$$C^6 H^5 — C \equiv CH + H^2O = C^6 H^5 — CO — CH^3.$$

Behandelt man die Carbonsäure des Phenylacetylens, die Phenylpropiolsäure, oder besser ihren Aether mit concentrirter Schwefelsäure, so entsteht Benzoylessigaether nach der Gleichung:

$$C^6 H^5 — C \equiv C — COOC^2 H^5 + H^2 O = C^6 H^5 — CO \,.\, CH^2 COOC_2 H_5.$$

Dieser Benzoylessigaether verhält sich durchaus wie der Acetessigaether. Bei der Einwirkung von Natrium oder Natriumaethylat entsteht die Natriumverbindung

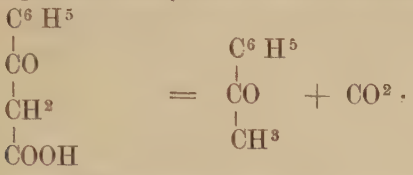
$$C^6 H^5 — CO — CH\,Na — COOC^2 H^5,$$

welche beim Erhitzen mit Alkyljodiden die entsprechenden Homologen des Benzoylessigaethers liefert. — Auch lassen sich durch die weitere Einwirkung von Natrium und Jodalkylen zweifach substituirte Benzoylessigaether darstellen.

Der grosse Vorzug des Benzoylessigaethers vor dem Acetessigaether besteht darin, dass wie zu erwarten war die Derivate des ersteren eine viel grössere Krystallisationsfähigkeit und auch viel grössere Beständigkeit zeigen wie die des letzteren.

Zum Beispiel ist die freie Acetylessigsäure, wie Ceresole bereits gezeigt hat, flüssig und zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Kohlensäure und Aceton. — Die freie Benzoylessigsäure, durch Verseifen des Benzoylessigaethers erhalten, ist eine feste bei 103° schmelzende Substanz, welche sich unter geringer Zersetzung aus Benzol sogar umkrystallisiren lässt. Im Uebrigen gleicht sie der Acetylessigsäure sehr. Die Lösung in Alkohol gibt auf Zusatz von Eisenchlorid eine prachtvoll violette Färbung, welche von der aus Acetessigsäure und Eisenchlorid erhaltenen kaum zu unterscheiden ist.

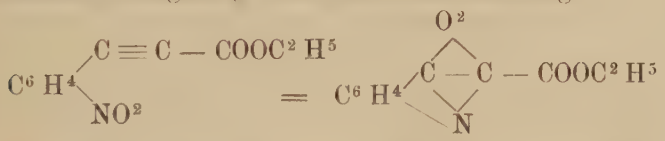
Beim Erhitzen spaltet sie quantitativ Kohlensäure ab unter Bildung von Acetophenon nach der Gleichung:



Nach diesen Erfahrungen und bei der bekannten grösseren Beständigkeit und Krystallisationsfähigkeit der Nitroderivate aromatischer Körper liess sich erwarten, dass ein Nitroderivat des Benzoylessigaethers sich als noch werthvolleres Material für die Darstellung und Isolirung besonders von complicirteren Condensationsprodukten erweisen würde, als der Benzoylessigaether selbst.

Schon vor einiger Zeit hat Baeyer[1]) die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf einen der Nitrophenylpropiolsäureaether, nämlich auf das Orthoderivat, untersucht und bekam dabei nicht, wie zu erwarten war, einen Orthonitrobenzoylessigaether, sondern einen Körper, welcher die Elemente des Wassers weniger enthält und von ihm Isatogensäureaether genannt wurde.

Das Verhalten des Isatogensäureaethers zeigte, dass derselbe sich aus dem Orthonitrophenylpropiolsäureaether durch eine einfache Umlagerung bildet nach der Gleichung:



Aus diesem Grunde war es also von doppeltem Interesse, das Verhalten des Para- oder Meta-Nitrophenylpropiolsäureaethers gegen Schwefelsäure zu untersuchen, wobei sich herausgestellt hat, dass der Paranitrophenylpropiolsäureaether

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIV. 1741.

in der That die entsprechende Paranitrobenzoylessigsäure liefert. Durch Aetherificirung der Paranitrobenzoylessigsäure erhält man leicht den Aether derselben, welcher alle auf ihn gestellten Erwartungen erfüllt hat; einerseits verhält er sich genau so wie der Benzoylessigaether, andererseits zeichnen sich die Derivate desselben nicht nur durch ihre ausgesprochene Krystallisationsfähigkeit, sondern auch durch eine viel grössere Beständigkeit aus.

Die folgende Arbeit zerfällt in zwei Hauptabschnitte:

I. Darstellung und Beschreibung der Paranitrobenzoylessigsäure, Paranitrobenzoylessigaether, Alkylderivate, Nitrosoverbindung und Diparanitrobenzoylbernsteinsäureaether.

II. Darstellung von Paranitrobenzoyltetramethylencarbonsäure, Allylparanitrobenzoylessigaether und Paranitrobenzoyltrimethylencarbonsäure und deren Derivate.

Darstellung der Paranitrophenyl-Propiolsäure.

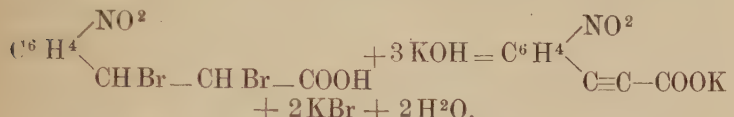
Die Paranitrozimmtsäure und ihre Derivate wurden zuerst von Drewsen [1]) eingehend untersucht. Derselbe studirte zuerst die Einwirkung von Brom auf die freie Säure und fand, dass die Paranitrosäure ebenso leicht wie die Zimmtsäure selbst im Stande ist, ein Molekül Brom direkt aufzunehmen unter Bildung des Dibromids

$$C^6 H^4 NO^2 — CHBr — CH Br — COOH.$$

Eigenthümlich ist das Verhalten dieses Dibromids gegen Alkalien, wobei wie es scheint keine, der Bildung von α- und β-Monobromzimmtsäuren aus dem Zimmtsäuredibromid, ähn-

1) Annal. d. Ch. 212. 150.

liche Reaktion stattfindet, sondern dass einerseits durch Abspaltung von Brom die ursprüngliche Paranitrozimmtsäure zurückgebildet und anderseits die Paranitrophenylpropiolsäure durch Austritt von zwei Bromwasserstoff entsteht nach der Gleichung:



$$C^6H^4(NO^2)CHBr-CHBr-COOH + 3\,KOH = C^6H^4(NO^2)C\equiv C-COOK + 2\,KBr + 2\,H^2O.$$

Da aber die Trennung dieser beiden Säuren einige Schwierigkeiten bietet, und die Ausbeute an Phenylpropiolsäure sehr mangelhaft ist, so zog ich es vor, das Bromid des Aethers der Paranitrozimmtsäure und nicht die freie Säure anzuwenden.

Bei der Darstellung der Paranitrophenylpropiolsäure wurde also die folgende Methode, welche im Wesentlichen dieselbe ist, wie die von Drewsen empfohlene angewendet.

Reiner Paranitrozimmtsäureaether wird in einer Reibschale mit der berechneten Menge Brom zusammengerieben. Der Aether löst sich zuerst in dem Brom auf, nach kurzer Zeit aber erstarrt das Ganze zu einen Krystallkuchen von unreinem Paranitrozimmtsäureaetherdibromid. Dieser wird zunächst gepulvert und an der Luft so lange stehen gelassen, bis alles überschüssige Brom verdunstet ist und dann einmal aus Sprit umkrystallisirt. Das Dibromid wird dann mittelst einer Saugpumpe von der Mutterlauge getrennt, mit etwas Sprit gewaschen und schliesslich in möglichst wenig heissem Alkohol gelöst. Hierauf gibt man unter Umrühren die berechnete Menge einer heissen alkoholischen Kalilösung zu, bis das Gemisch deutlich alkalisch reagirt und auf weiteren Zusatz von Alkali eine Braunfärbung eintritt.

Nach einigem Stehen wird das Ganze in viel Wasser gegossen, wobei neutrale Körper wie Paranitrophenylacetylen

und Paranitrozimmtsäureaether abgeschieden und durch Filtriren entfernt werden können. Das stark nach Paranitrophenylacetylen riechende Filtrat wird dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt, wobei die Paranitrophenylpropiolsäure aufgelöst wird, während etwas Paranitrozimmtsäure, welche in Aether fast unlöslich ist, zurückbleibt.

Zunächst wird die aetherische Lösung mit Wasser gewaschen und mit einer verdünnten wässrigen Kalilösung längere Zeit geschüttelt. Dadurch wird die Paranitrophenylpropiolsäure aufgenommen, während Paranitrophenylacetylen und Paranitroacetophenon in dem Aether gelöst bleiben. — Die wässrige Lösung wird dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei die Paranitrophenylpropiolsäure in amorphem aber nahezu reinem Zustande ausgeschieden wird und entweder durch Filtriren oder durch Ausschütteln mit Aether gewonnen werden kann. Im letzten Fall bekommt man die Säure beim Verdunsten des Aethers ganz rein, in kleinen Nadeln, welche direkt zur Darstellung von Paranitrobenzoylessigsäure angewendet werden kann.

Diese Reinigungsmethode der Paranitrophenylpropiolsäure wurde nach vielen Versuchen der von Drewsen empfohlenen vorgezogen, nicht nur weil sie ein reineres Produkt liefert als letztere, sondern weil die von Drewsen vorgeschriebene Umwandlung der Säure in den Aethylaether und die darauf folgende Verseifung des letzteren vielmehr Zeit in Anspruch nimmt.

Paranitrobenzoylessigsäure und Paranitrobenzoylessigaether.

Um den Paranitrobenzoylessigaether darzustellen, wurde bei den ersten Versuchen genau so verfahren wie bei der Darstellung des Benzoylessigaethers selbst, indem man 50 g

reinen Paranitrophenylpropiolsäureaether in etwa zwei Kilo Schwefelsäure löste, die vorher mit einigen Tropfen Wasser versetzt und stark abgekühlt wurde. — Da jedoch nach dreitägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wenig oder gar keine Aenderung eingetreten war, wurde das Ganze in kleinen Portionen auf 30—60° erwärmt. Nach vielen Versuchen stellte sich heraus, dass die Reaktion am besten bei 35—40° stattfindet und bis zur Vollendung wenigstens 12—15 Stunden braucht. Nach Beendigung derselben goss man die dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit auf Eis, wobei ein schmutzig weisser, flockiger Körper sich ausschied, welcher nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser durch Ausbreiten auf einen Thonteller getrocknet wurde. Eine Probe desselben, in Alkohol gelöst, gab auf Zusatz von einem Tropfen Eisenchlorid eine prachtvoll braunrote Färbung, genau wie der Benzoylessigaether selbst, ein Beweis dafür, dass die gewünschte Wasseraddition in der That stattgefunden hatte. Wie jedoch die Löslichkeit dieses Körpers in kohlensauren Alkalien zeigte, hatte die Schwefelsäure weiter auf den gebildeten Paranitrobenzoylessigaether verseifend eingewirkt, so dass die freie Säure und nicht der Aether derselben entstanden war. Alle Versuche, diesen Aether direkt zu erhalten, blieben erfolglos.

Die Ausbeute an Paranitrobenzoylessigsäure lässt viel zu wünschen übrig, da das Rohprodukt stets beträchtliche Mengen Paranitrophenylpropiolsäure und Paranitroacetophenon enthält. Es war daher notwendig, um die Darstellung von grösseren Quantitäten derselben zu erleichtern, obige Methode zu verbessern.

Wie bereits bekannt, geht die Phenylpropiolsäure fast eben so leicht wie ihr Aether durch Berührung mit concentrirter Schwefelsäure in die entsprechende Benzoylessigsäure über. Es lag also der Gedanke nahe, dass die Bildung der Paranitrobenzoylessigsäure vielleicht noch leichter

und glatter stattfinden werde, wenn man statt des Aethers die freie Paranitrophenylpropiolsäure selbst anwende. — Dies hat sich in der That als richtig herausgestellt, da nach dieser Methode nicht nur eine viel grössere Ausbeute, sondern auch ein reineres Produkt erhalten wird. Nach vielen Versuchen wurde die folgende Methode als die beste beibehalten:

Reine Paranitrophenylpropiolsäure (50 g) wurde in 2 bis 3 Kilo Schwefelsäure gelöst und das Ganze auf 35—40° 15 Stunden erhitzt. Die zuerst gelblich gefärbte Flüssigkeit wird allmälig dunkler, bis schliesslich die Schwefelsäure ganz dunkel und undurchsichtig geworden ist.

Um das Ende der Reaktion zu erkennen, wird eine Probe herausgenommen, mit Eiswasser versetzt und die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. — Die nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende feste Masse wird mit verdünntem Ammoniak gekocht, wobei die Flüssigkeit durch Ausscheidung von Oeltropfen trübe wird. Beim Abkühlen wird das Oel, das aus Paranitroacetophenon besteht, fest und kann beim Filtriren entfernt werden. Nach der Quantität der durch Ansäuern des Filtrats gefällten Phenylpropiolsäure kann man leicht beurteilen, wie weit die Reaction vorgeschritten ist.

Zunächst giesst man das Produkt auf Eis, um jede Temperaturerhöhung zu vermeiden, wobei sich ein schmutzig weisser, amorpher Körper ausscheidet, der durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether rasch von der Flüssigkeit entfernt werden muss. Ein kleiner Theil, der ungelöst blieb, wurde als Paranitrobenzoesäure erkannt.

Die aetherische Lösung wird mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether abdestillirt, wobei sich bis zu einer gewissen Concentration eine bräunlich gefärbte krystallinische Masse abscheidet, welche fast reine Paranitrobenzoylessigsäure darstellt.

Im Filtrat befinden sich ausser etwas Paranitrobenzoylessigsäure unveränderte Paranitrophenylpropiolsäure und Paranitroacetophenon, die in Aether sehr leicht löslich sind.

Um die Säure ganz rein zu erhalten, krystallisirt man sie ein- oder zweimal aus Benzol um, aus welchem Lösungsmittel sie in Form von kleinen mikroskopischen Nadeln auskrystallisirt.

Die Analyse gab folgende Resultate:

I. Angewandte Substanz = 0,2511 g
gab H^2O = 0,0840 „
CO^2 = 0,4698 „

II. 0,2293 Substanz gaben N = 13,2 ccm.
0,3165 „ „ N = 19 ccm.

Berechnet für $C^6H^4 \begin{matrix} NO^2 \\ CO-CH^2-COOH \end{matrix}$: Gefunden:

C = 51,19 % C = 51,02 %
H = 3,34 % H = 3,72 %
N = 6,69 % N = 6,35 u. 6,61 %.

Diese Säure entsteht aus der Paranitrophenylpropiolsäure, nach der folgenden Gleichung:

$$C^6H^4 \begin{matrix} NO^2 \\ C-C-COOH \end{matrix} + H^2O = C^6H^4 \begin{matrix} NO^2 \\ CO-CH^2-COOH. \end{matrix}$$

Beim Erhitzen schmilzt sie bei 135° unter lebhafter Kohlensäureentwicklung, während ein fester krystallinischer Körper in dem oberen Theil des Röhrchens sublimirt, welcher Paranitroacetophenon ist. Sie ist in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Ligroin leicht löslich, in Benzol dagegen schwerer.

Die alkoholische Lösung gibt auf Zusatz von einem Tropfen Eisenchlorid eine rotbraune Färbung.

Erwärmt man die fein verteilte Säure mit Wasser auf 60°, so löst sie sich unter geringer Zersetzung in beträchtlichen Quantitäten auf und krystallisirt beim Abkühlen in

vierseitigen Tafeln aus. Die heisse wässrige Lösung wird von Eisenchlorid rotviolett gefärbt, während in der kalten Lösung die Farbe bedeutend schwächer ist. — Beim Kochen mit verdünnten Säuren sogar mit Wasser wird die Paranitrobenzoylessigsäure zersetzt unter Kohlensäureentwicklung und Bildung von Paranitroacetophenon nach der Gleichung:

$$C^6H^4\begin{cases}NO^2\\CO-CH^2-COOH\end{cases} = C^6H^4\begin{cases}NO^2\\CO-CH^3\end{cases} + CO^2.$$

Das Studium der Salze dieser Säure ist wegen der Zersetzlichkeit derselben mit grossen Schwierigkeiten verbunden. Die Säure löst sich leicht in verdüntem Alkali mit intensiv orangebrauner Farbe auf, beim Stehen jedoch füllt sich die Flüssigkeit mit Nadeln von Paranitroacetophenon.

Um das Natronsalz darzustellen, löst man die Säure in wenig verdünntem kohlensauren Natron und neutralisirt mit verdünnter Salpetersäure.

Das aus demselben durch Fällen mit Silbernitrat erhaltene Silbersalz stellt einen hellgelben, amorphen, sehr unbeständigen Niederschlag dar. Beim kurzen Stehen an der Luft färbt es sich dunkel, weshalb nur annähernde Zahlen bei der Analyse erzielt werden konnten.

Das durch Fällen mit Kupfervitriol entstehende Kupfersalz ist ein hellgrüner, amorpher Niederschlag, der beim Erhitzen verpufft.

Die übrigen Salze sind ebenfalls sehr unbeständig.

Paranitrobenzoylessigaether.

Um diesen Aether darzustellen, wird die reine Säure in viel absolutem Alkohol suspendirt, unter häufigem Umrühren so lange Salzsäuregas durchgeleitet, bis die Flüssigkeit beim Schütteln starke Nebel entwickelt. – Dabei darf die

Temperatur niemals 25° überschreiten, da sonst die Paranitrobenzoylessigsäure zersetzt wird. — Das Produkt wird zwei Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und dann auf Eis gegossen, wobei der Aether in Form von öligen Tropfen ausgeschieden wird, die aber beim Umrühren bald krystallinisch erstarren.

Zunächst schüttelt man am besten das Ganze mehrmals mit Aether aus, wäscht den ätherischen Auszug wiederholt mit Wasser und trocknet über Chlorcalcium. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt ein dickes braunes Oel zurück, welches nach einigem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum fest wird.

Um diesen rohen Aether von beigemengten Acetephenon und schmierigen Körpern zu trennen, wird er in wenig kochendem Sprit gelöst, aus welcher Lösung beim Abkühlen der Aether in gelben Nadeln auskrystallisirt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren bekommt man ihn schliesslich in Form fast farbloser Nadeln, die bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

I. 0,1619 g. Substanz gab:

H^2O = 0,0672 g.
CO^2 = 0,3304 „

II. 0,1993 gr. Substanz gab:

N = 10,55 ccm.

Berechnet für $C^6H^4\begin{matrix}NO^2\\ \diagdown\\ CO-CH^2-COOC^2H^5\end{matrix}$:

C = 55,64 %
H = 4,64 %
N = 5,90 %

Gefunden:

C = 55,63 %
H = 4,64 %
N = 5,83 %.

Der Paranitrobenzoylessigaether ist leicht löslich in siedendem Alkohol, weniger im kalten, krystallissirt aber am schönsten

aus einem Gemisch von Benzol (1 Theil) und Ligroin (2 Theile) beim langsamen Verdunsten in Form von langen dicken Nadeln, welche bei 74—76° schmelzen.

In verdünnter Natronlauge löst er sich besonders beim Erwärmen mit gelber Farbe ziemlich leicht auf und wird von Säuren wieder unverändert abgeschieden.

Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine schöne rotbraune Färbung.

Gleich dem Acetessigaether und Benzoylessigaether liefert Paranitrobenzoylessigaether gut charakterisirte Metallverbindungen.

Gibt man zu einer Lösung des Paranitrobenzoylessigaethers in wenig absolutem Alkohol die berechnete Menge Natriumaethylat, so färbt sich zuerst das Gemisch intensiv gelb und beim Umrühren erstarrt das Ganze zu einem dicken, gelben Krystallbrei, der Natriumverbindung des Aethers. Um dieselbe zu reinigen, wird sie mittelst einer Saugpumpe von der Flüssigkeit rasch getrennt, mit Alkohol und dann mit Aether gut gewaschen. — Das über Schwefelsäure im Vacuum getrocknete Salz bildet ein intensiv gelbgefärbtes Pulver, das bei der Analyse folgende mit der Formel

$$C^6 H^4 \begin{matrix} NO^2 \\ CO - CHNa - COO\,C^2 H^5 \end{matrix}$$

gut übereinstimmende Zahlen gab.

Angewandte Substanz = 0,2583 g
Erhalten = 0,0705 „ Na^2SO^4

Berechnet für $C^6 H^4 \begin{matrix} NO^2 \\ CO - CHNa - COO\,C^2 H^5 \end{matrix}$: Gefunden:

Na = 8,88 %. Na = 8,86 %.

Diese Natriumverbindung löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser, leicht im warmen unter Bildung einer gelben

Lösung, die beim Ansäuern den Paranitrobenzoylessigaether in sehr reinem Zustande abscheidet. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkel rothbraun gefärbt; dagegen entsteht auf Zusatz von einem Tropfen Eisenchlorid zu der heissen wässrigen Lösung ein nur wenig gefärbter scheinbar krystallisirender Niederschlag, welcher das Eisensalz des Paranitrobenzoylessigaethers ist. In kochendem Alkohol löst sich die Natriumverbindung in beträchtlicher Menge auf und krystallisirt beim Abkühlen in kleinen orangefarbigen Nadeln. In kaltem Alkohol ist sie so gut wie unlöslich.

Beim Erhitzen für sich verpufft sie unter Bildung von Paranitroacetophenon. Die Verbindung besitzt einen äusserst bitteren Geschmack und wird aus ihrer wässrigen Lösung auf Zusatz von Kochsalz in Form amorpher, gelber Flocken vollständig ausgesalzen.

Gibt man zu der wässrigen Lösung der Natriumverbindung Silbernitrat hinzu, so wird die Silberverbindung als hellgelbe, amorphe Masse gefällt, welche sich am Licht nur langsam zersetzt und beim Erhitzen heftig verpufft.

Die Bleiverbindung fällt auf Zusatz von Bleiacetat zu der Lösung der Natriumverbindung als schöner, gelber Niederschlag aus.

Die Kupferverbindung ist ein gelbgrüner Niederschlag, der wegen Verpuffung nicht analysirt werden konnte.

Diese Metallverbindungen des Paranitrobenzoylessigaethers zeichnen sich durch grosse Beständigkeit aus. Die Natriumverbindung verhält sich genau wie das Salz einer Säure; sie löst sich in Wasser ohne Zersetzung und kann sogar aus demselben umkrystallisirt werden. Die entsprechende Verbindung des Benzoylessigaethers wird beim Kochen mit Wasser zersetzt, während die des Acetessigaethers schon beim Stehen an der Luft zerfliesst unter Abscheidung von Acetessigaether.

Aethylparanitrobenzoylessigaether.

Es schien zunächst wünschenswerth zu prüfen, ob auch in diesem Falle ebenso wie in Acetessigaether und Benzoylessigaether die Wasserstoffatome der Methylengruppe durch Radikale vertreten werden könnten.

Zur Darstellung von Substitutionsprodukten des Paranitrobenzoylessigaethers geht man am besten von der Natriumverbindung aus, da dieselbe sehr leicht ganz rein zu erhalten ist und daher die Produkte in den meisten Fällen sofort rein liefert.

Znr Gewinnung der Aethylverbindung des Aethers wurde die ganz reine Natriumverbindung mit etwas mehr als die berechnete Menge Aethyljodid und etwas Alkohol versetzt und bis zur neutralen Reaktion auf dem Wasserbad erhitzt. Die Reaktion vollzieht sich sehr rasch, so dass sie gewöhnlich in einer halben Stunde schon vollendet ist.

Zur Isolirung des Produktes wird nach dem Abdestilliren des Alkohols Wasser zugesetzt und das Ganze mehrmals mit ganz reinem Aether ausgeschüttelt. Die aetherische Lösung wird dann mit Chlorcalicum getrocknet und der Aether abdestillirt, wobei ein dickes, gelbes Oel zurückbleibt, das beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt.

Um den Körper rein zu erhalten, werden die Krystalle durch Ausbreiten auf einem Thonteller von anhaftendem Oel befreit und schliesslich aus verdünntem Alkohol mehrmals umkrystallisirt.

Die Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,1100 g Substanz gab:
0,0564 g H^2O
0,2365 g CO^2

II. 0,1512 g Substanz gab: N = 8 ccm.

Berechnet für $C^6H^4\begin{cases}NO^2\\CO-CH-COOC^2H^5\\\quad\quad|\\\quad\quad C^2H^5\end{cases}$ Gefunden:

C = 58,86 %	C = 58,63 %
H = 5,66 %	H = 5,69 %
N = 5,28 %	N = 5,50 %

Der Aethylparanitrobenzoylessigaether bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, farblose perlmutterglänzende Blättchen, die bei 39—40° schmelzen und bei höherer Temperatur fast unzersetzt destillirbar zu sein scheinen.

In Alkohol, Aether, Ligroin, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist er sehr leicht löslich.

Alle Versuche, aus dem Aether durch Verseifung die entsprechende Aethylparanitrobenzoylessigsäure zu erhalten, blieben erfolglos. Es wurde selbst bei der Anwendung sehr verdünnter Kalilösungen nur Paranitrobenzoesäure erhalten. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° wird Kohlensäure abgespalten und durch Zusatz von Wasser und Extrahiren mit Aether bekommt man ein gelb gefärbtes später krystallinisch werdendes Oel, wahrscheinlich Aethylparanitroacetophenon, welches aber wegen Mangel an Material nicht analysirt werden konnte.

Diparanitrobenzoylbernsteinsäureaether.

Bei der Einwirkung von Jod in aetherischer Lösung auf Natriumacetessigaether bekam Harrow[1]) Diacetbernsteinsäureaether nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH^3-CO-CH-COOC^2H^5 \\ \quad\quad| \\ \quad Na \\ \quad Na \\ \quad| \\ CH^3-CO-CH-COOC^3H^5 \end{array} + J^2 = \begin{array}{l} CH^3-CO-CH-COOC^2H^5 \\ \quad\quad| \\ CH^3-CO-CH-COOC^2H^5 \end{array} + 2\,NaJ$$

1) Annal. 201. 145.

Dieser Aether verliert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ein Molekül Alkohol unter Bildung von Carbopyrotritarsäureaether, welcher durch längeres Kochen verseift wird und Carbopyrotritarsäure liefert:

$$C^{12}H^{18}O^6 = C^{10}H^{12}O^5 + C^2H^6O$$
$$C^{10}H^{12}O^5 + H^2O = C^8H^8O^5 + C^2H^6O$$

In ganz ähnlicher Weise entsteht bei der Behandlung der Natriumverbindung des Benzoylessigaethers mit Jod der Aether der Dibenzoylbernsteinsäure:

$$C^6H^5CO - CH - COOC^2H^5$$
$$C^6H^5CO - CH - COOC^2H^5$$

welcher beim Verseifen mit verdünnter Schwefeläure eine Säure liefert, welche der Carbopyrotritarsäure analog constituirt zu sein scheint.

Es schien daher von Interesse zu versuchen, ob bei der Einwirkung von Jod auf die schöne Natriumverbindung des Paranitrobenzoylessigaethers ein ähnliches Derivat der Bernsteinsäure erhalten werden könnte.

Zu diesem Zweck wird der fein gepulverte Natriumparanitrobenzoylessigaether mit der berechneten Menge von Jod in reinem Aether gelöst, langsam versetzt und tüchtig durcheinandergeschüttelt. Die Farbe des Jods verschwindet zuerst unter Erwärmung fast augenblicklich, später langsamer, bis schliesslich eine dunkelgefärbte Flüssigkeit zurückbleibt, die zur Entfernung von etwas überschüssigem Jod mit Quecksilber oder mit einigen Tropfen schwefliger Säure geschüttelt wurde.

Die nach dem Abfiltriren, vom abgeschiedenen Jodnatrium getrennte, aetherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten den unreinen Diparanitrobenzoylbernsteinsäureaether als dickes gelbes Oel, welches nach einigem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung

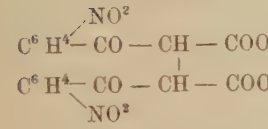
werden die Krystalle von etwas anhaftendem Oel durch Ausbreiten auf einen Thonteller befreit und schliesslich mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wobei der Diparanitrobenzoylbernsteinsäureaether in Form von diamantglänzenden, farblosen Nadeln ganz rein erhalten wird.

Die Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,2344 g Substanz gab
0,0941 „ H^2O
0,4805 „ CO^2

II. 0,2001 „ Substanz gab N = 10,7 ccm.

Berechnet für

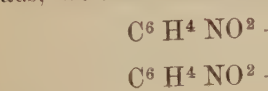


	Gefunden:
C = 55,93 %	C = 56,15 %
H = 4,24 %	H = 4,48 %
N = 5,92 %	N = 5,82 %

Der Diparanitrobenzoylbernsteinsäureaether schmilzt bei 180° ohne Zersetzung.

Er löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin, krystallisirt aber am besten, wie bereits erwähnt, aus verdünntem Alkohol. Die Lösung in verdünntem Alkohol gibt auf Zusatz von Eisenchlorid eine schmutzig rotbraune Färbung.

Gibt man zu der Lösung der Diparanitrobenzoylbernsteinsäureaether in trockenem Aether eine aetherische Lösung von Natriumaethylat zu, so fällt nach kurzer Zeit die Natriumverbindung des ersteren als weisses amorphes Pulver aus, welches wahrscheinlich die Zusammensetzung:



besitzt.

Schliesslich wurden noch Versuche angestellt, durch Verseifung dieses Aethers mit verdünnter Schwefelsäure, in ähnlicher Weise wie bei der Acetylbernsteinsäureaether eine der Carbopyrotritarsäure entsprechende Säure zu erhalten, indessen mussten dieselben aber wegen mangelhafter Ausbeute wieder aufgegeben werden.

Ich hoffe aber später über diese interessante Zersetzung weiter berichten zu können.

Nitrosoparanitrobenzoylessigaether.

Behandelt man Acetessigaether mit salpetriger Säure, so entsteht bekanntlich das Nitrosoderivat desselben, welches nach den schönen Untersuchungen von Victor Meyer über die Isonitroso-Verbindungen kein wirkliches Nitrosoderivat von der Formel $CH^3 - CO - CH(NO) - COOC^2H^5$ ist, sondern das Stickstoffatom an Kohlenstoff doppelt gebunden enthält, also die Formel $CH^3 - CO - C(NOH) - COOC^2H^5$ besitzt.

In ganz ähnlicher Weise lässt sich aus dem Benzoylessigaether, durch Behandlung der Lösung desselben in verdünnter Natronlauge mit salpetrigsaurem Natron, ein Körper isoliren, welcher die Zusammensetzung

$$C^6H^5 - CO - C(NOH) - COOC^2H^5$$

besitzt und dem Nitrosoacetessigaether genau entspricht.

Es schien daher von Interesse zu versuchen, ob der Paranitrobenzoylessigaether auch im Stande sei, beim Behandeln mit salpetriger Säure ein Nitrosoderivat zu liefern.

Löst man die Natriumverbindung des Paranitrobenzoylessigaethers in verdünnter Natronlauge auf und gibt dann salpetrigsaures Natron hinzu, so wird ersterer von dem Salz vollständig ausgesalzen, so dass alle Versuche, auf diese Weise einen Nitrosoparanitrobenzoylessigaether darzustellen erfolglos blieben.

Dagegen führte das folgende Verfahren zum erwünschten Ziel.

Man löst reinen Paranitrobenzoylessigaether in reinem Aether auf und leitet dann unter starkem Abkühlen die Dämpfe von salpetriger Säure durch, bis die Lösung vollständig gesättigt ist. Die so erhaltene, dunkelgrün gefärbte Lösung wird dann in eine flache Schale gegossen und an der Luft stehen gelassen, bis aller Aether verdunstet ist und dann zur Entfernung von obigen Beimengungen auf einem Thonteller ausgebreitet. Auf diese Weise erhält man den rohen Nitrosoparanitrobenzoylessigaether in Form farbloser seidenglänzender Nadeln, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht ganz rein zu erhalten sind.

Die Analyse lieferte Zahlen, welche mit der Formel

$$C^6 H^4 NO^2 — CO — (C NOH) — COOC^2 H^5$$

übereinstimmen:

I. 0,1646 g Substanz gab:
$H^2O = 0{,}0504$
$CO^2 = 0{,}2980$

II. 0,1927 g Substanz gab N = 19 ccm.

Berechnet für

$C^6 H^4 \begin{cases} NO^2 \\ CO — C(NOH) — COO C^2 H^5 \end{cases}$

	Gefunden:
C = 49,62 %	C = 49,37 %
H = 3,75 %	H = 3,40 %
N = 10,53 %	N = 10,55 %

Dieser Körper entsteht aus dem Paranitrobenzoylessigaether nach der Gleichung:

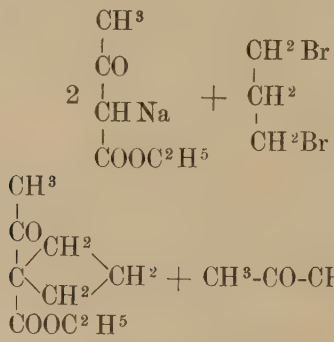
$$C^6 H^4 (NO^2) — CO — CH^2 — COOC^2 H^5 + NOOH =$$
$$C^6 H^4 (NO^2) — CO — CNOH — COOC^2 H^5 + H^2O.$$

Nitrosoparanitrobenzoylessigaether ist in Alkohol, Aether und Aceton leicht löslich, schwerer in Benzol und Ligroin.

Aus heissem verdünnten Alkohol krystallisirt er beim langsamen Abkühlen in langen, feinen, farblosen Nadeln, die bei 220° unter Zersetzung schmelzen. — Er löst sich in verdünnter Natronlauge mit intensiv gelber Farbe leicht auf und wird beim Ansäuern wieder unverändert abgeschieden.

Vor Kurzem wurde von W. H. Perkin junior[1]) eine Methode gefunden, nach welcher es möglich ist, ringförmige Kohlenwasserstoffe synthetisch darzustellen.

Behandelt man nämlich das Natriumsalz des Acetessigaethers mit Trimethylenbromid, so entsteht ohne Weiteres der Aether der Carbonsäure des Acetyltetramethylens unter Rückbildung der Hälfte des Acetessigaethers wahrscheinlich nach der Gleichung:

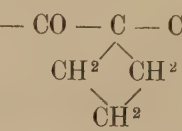


$$2\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH\,Na \\ | \\ COOC^2H^5 \end{array} + \begin{array}{l} CH^2Br \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2Br \end{array} =$$

$$2\,NaBr + \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \quad CH^2 \\ C \quad\quad CH^2 \\ | \quad CH^2 \\ COOC^2H^5 \end{array} + CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\cdot COOC^2H^5.$$

Beim Verseifen dieses Aethers bekommt man die freie Acetyltetramethylencarbonsäure (1,1), welche die Formel

$$\begin{array}{c} CH^3 - CO - C - COOH \\ CH^2 \quad CH^2 \\ CH^2 \end{array}$$



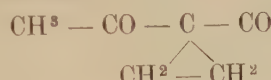
besitzt, und wie daraus ersichtlich einen aus vier Atomen

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVI. 208.

Kohlenstoff gebildeten Ring, den sogenannten „Tetramethylenring“ enthält.

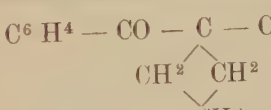
In ganz analoger Weise entsteht durch die Einwirkung von Aethylenbromid auf Acetessigaether der Aether der Acetyltrimethylencarbonsäure (1,1):



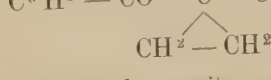
welcher den aus drei Kohlenstoffatomen gebildeten Ring das „Trimethylen“ enthält.

Diese Körper zeichnen sich durch ihre Beständigkeit aus. Während alle Acetessigaetherderivate, wie bereits in der Einleitung erwähnt, bei der Verseifung entweder in die Säure oder in die Ketonrichtung immer gespalten werden, bleibt bei diesen Ringderivaten die Acetylgruppe immer intakt.

Noch beständiger sind die Produkte, die ganz analog der oben beschriebenen, bei der Einwirkung von Trimethylenbromid und Aethylenbromid, auf den Benzoylessigaether entstehen, nämlich die Benzoyltetramethylencarbonsäure



und die Benzoyltrimethylencarbonsäure



welche sogar beim Kochen mit concentrirtem Kali unverändert bleiben.

Der Acetyltetramethylencarbonsäureaether ist ein Oel, das bei 223—225° siedet, während der Benzoyltetramethylensäureaether aus Aether in grossen farblosen Prismen krystallisirt, die bei 59—60° schmelzen.

Auffallend ist die grosse Krystallisationsfähigkeit dieser Benzoylderivate von Tri- und Tetramethylen; während die Acetyltrimethylencarbonsäure flüssig ist, erhält man die entsprechende Benzoyltrimethylencarbonsäure beim Umkrystallisiren aus Aether als grosse, farblose, monokline Prismen, die erst bei 148 bis 149° schmelzen.

In Folgendem werden die Paranitroderivate der Benzoyl-Tri- und Tetramethylencarbonsäuren beschrieben.

Wie zu erwarten war, besitzen diese Paranitrobenzoylderivate eine noch grössere Krystallisationsfähigkeit als die Benzoylderivate; so ist z. B. der Aether der Benzoyltrimethylencarbonsäure flüssig, während der Paranitrobenzoyltrimethylencarbonsäureaether sehr schön in gelben bei 89° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Paranitrobenzoyltetramethylencarbonsäure. (1,1.)

Behandelt man die Natriumverbindung des Paranitrobenzoylessigaethers mit Trimethylenbromid, so entsteht der Aether der Paranitrobenzoyltetramethylencarbonsäure (1,1) in ganz analoger Weise wie der Benzoyltetramethylencarbonsäureaether aus dem Benzoylessigaether.[1])

Zu diesem Zweck wurden 10 g des reinen Natriumparanitrobenzoylessigaethers mit 8 g Trimethylenbromid und 30 g Alkohol in einem zugeschmolzenen Rohr 3—4 Stunden auf 100° erhitzt, wobei unter Abscheidung von Bromnatrium das Gemisch vollständig neutral wurde.

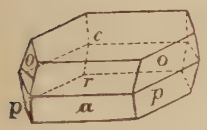
Hierauf gab man 0,9 g Natrium in wenig absolutem Alkohol gelöst hinzu und erhitzte wiederum 3—4 Stunden auf 100°. Das Ganze wurde dann, nach dem Abdestilliren des Alkohols mit Wasser versetzt, wobei das Produkt sich als bräunlich gefärbtes sehr dickes Oel abschied und zunächst mehrmals mit Aether extrahirt wurde. Beim Ver-

1) Ber. d. d. chem. Ges. XVI. 1790.

dunsten des Aethers blieb der unreine Paranitrobenzoyltetramethylencarbonsäureaether als dunkles, braunes Oel zurück, welches aber beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum zum grössten Theil erstarrte. Die von der Mutterlauge durch Ausbreiten auf einem Thonteller befreiten Krystalle wurden dann in wenig warmen Aether gelöst, das gleiche Volumen Ligroin zugegeben und das Ganze an der Luft freiwillig verdunsten lassen. Nach einiger Zeit krystallisirte der Paranitrobenzoyltetramethylencarbonsäureaether in prachtvollen, hellgelben, lebhaft glänzenden Krystallen aus.

Herr Professor Dr. Haushofer hatte die Güte, die Krystalle zu messen und berichtet folgendes:

Paranitrobenzoyltetramethylen-Carbonsäureaether.



Krystallsystem monoklin.

$a : b : c = 2{,}3530 : 1 : 1{,}8530$

$\beta = 80^0\ 42'$

Kleine tafelförmige Krystalle der Combination

$o\,P\,(001) = c,\ \infty\,P\,(110) = p,\ \infty\breve{P}\infty\,(100) = a,$

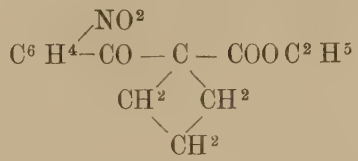
$-\,P\,\breve{\infty}\,(101) = r,\ -\,P\,(111) = o,$

gewöhnlich mit vorherrschender Basis und nach der Axe b gestreckt. Die Fläche c meist geknickt oder ein wenig gewölbt, die Flächen o und p unvollzählig entwickelt.

Ebene der optischen Axen die Symmetrieebene; eine Axe annähernd normal auf der Fläche c.

	Gemessen:	Berechnet:	
$p : c = (110)\ (001) =$	*93° 40′	—	—
$a : p = (100)\ (1\bar{1}0) =$	*113° 18′	—	—
$p : p = (110)\ (1\bar{1}0) =$	—	46° 36′	
$c : o = (001)\ (111) =$	*119° 34′	—	—
$c : a = (001)\ (100) =$	99° 17′	99° 18′	
$c : r = (001)\ (101) =$	145° 21′	145° 25′	
$r : o = (101)\ (111) =$	126° 36′	126° 50′	

Die Analyse der über Schwefelsäure in Vacuum getrockneten Substanz gab folgende Zahlen, welche mit der Formel



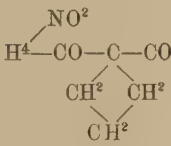
übereinstimmen:

I. 0,2664 g Substanz gab:

$H^2O = 0{,}1300$

$CO^2 = 0{,}5889$

II. 0,1703 g Substanz gab: N = 8,2

Berechnet für 

Gefunden:

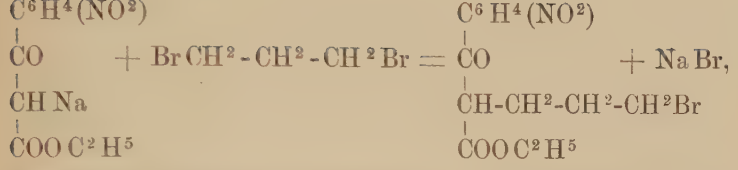
C =	60,64 %	C = 60,29 %
H =	5,41 %	H = 5,42 %
N =	5,05 %	N = 5,24 %

Der Paranitrobenzoyltetramethylencarbonsäureaether schmilzt bei 62—63°.

Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroin, unlöslich in Wasser.

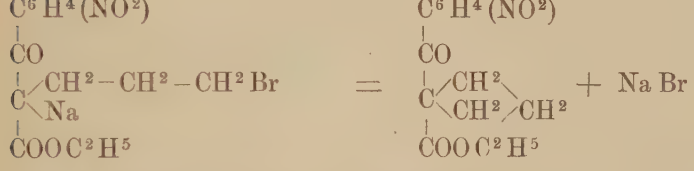
Was nun die Bildung dieser Tetramethylenderivate anbelangt, so kann sie nach zwei verschiedenen Gleichungen stattfinden, entweder wird zuerst durch die Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natriumparanitrobenzoylessigaether ein Brompropylparanitrobenzoylessigaether gebildet:

I.



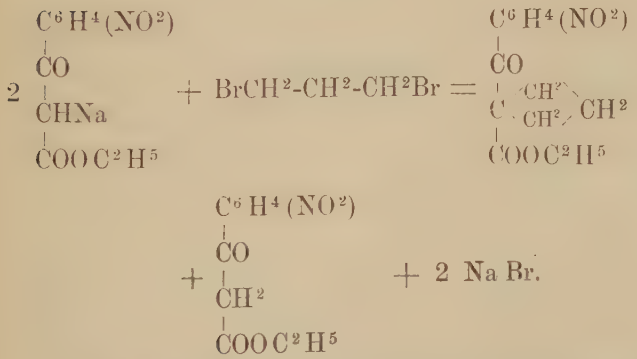
welcher dann durch die Einführung von dem zweiten Atom Natrium und weiterem Erhitzen das Tetramethylenderivat liefert in folgender Weise:

II.



oder es entsteht sofort das Tetramethylenderivat unter Rückbildung der Hälfte des Paranitrobenzoylessigaethers:

III.



Um dies zu entscheiden, wurden 5 g. der reinen Natriumverbindung des Paranitrobenzoylesssigaethers mit 4 g Trimethylenbromid und etwas Alkohol in zugeschmolzener

Röhre solange auf 100° erhitzt, bis eine Probe desselben, mit Wasser versetzt, nicht mehr alkalisch reagirte.

Nach Beendigung der Reaktion wurde das Produkt eingedampft, mit Wasser versetzt und mehrmals mit Aether extrahirt. Die aetherische Lösung wurde dann mit Wasser gut gewaschen, mit Chlorcalcium vollständig getrocknet und der Aether verdunstet. Es blieb ein dunkelgefärbtes Oel zurück, dessen Lösung in Alkohol von Eisenchlorid intensiv bräunlichrot gefärbt wurde; ein direkter Beweis, dass beträchtliche Quantitäten von Paranitrobenzoylessigaether vorhanden waren. Um sicher zu sein, wurde das Ganze in absolutem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0,5 g Natrium in wenig Alkohol versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich sofort intensiv gelblich und auf Zusatz von dem gleichen Volumen reinen Aethers fing sofort die Ausscheidung einer Natriumverbindung an. Nach 24stündigem Stehen wurde das Salz mittelst der Saugpumpe von der Mutterlauge befreit, mit reinem Aether mehrmals gewaschen und schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Das Produkt war ein hellgelbes, undeutlich krystallinisches Pulver, welches genau das Aussehen und die Eigenschaften des Natriumparanitrobenzoylessigaethers besass und durch die Analyse Zahlen lieferte, welche die Identität der beiden bestätigten:

0,3224 g Substanz gaben beim Glühen mit Schwefelsäure 0,0920 g Na^2SO^4.

Berechnet	Gefunden:
$C^6H^4(NO^2).CO.CHNaCOOC^2H^5$:	
Na = 8,88 %	Na = 9,24 %

Die Gesammtmenge dieser Natriumverbindung wog etwas mehr als 2 g, während die Quantität, die nach der Gleichung III entstehen sollte, 2,5 g sein sollte. Zunächst wurde die von der Natriumverbindung durch Waschen mit Aether getrennte aetherische Lösung mit Wasser gut gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Beim Verdunsten des Aethers

hinterblieb ein dunkelbräunlich gefärbtes Oel, welches nach einigem Stehen über Schwefelsäure in Vacuum zum grössten Theil erstarrte. Die Krystalle wurden zunächst auf einen Thonteller ausgebreitet und schliesslich beim Umkrystallisiren aus Aether und Ligroin in Form von grossen gelblichen Krystallen erhalten, welche sich als in jeder Beziehung identisch mit dem oben beschriebenen Paranitrobenzoyltetramethylencarbonsäureaether erwiesen.

Damit ist also der Beweis geliefert, dass bei der Einwirkung von Trimethylenbromid auf den Paranitrobenzoylessigaether kein Zwischenprodukt wie in Gleichung I entsteht, indem dann die Ringbildung sofort stattfindet unter Rückbildung der Hälfte des Paranitrobenzoylessigaethers, wie in Gleichung III ersichtlich.

Der Paranitrobenzoyltetramethylencarbonsäureaether ist sehr beständig, und gleicht in dieser Beziehung dem Acetyl- und Benzoyltetramethylencarbonsäureaether.

Um die freie Säure zu erhalten wurde der ganz reine Aether einige Stunden mit einer ziemlich concentrirten alkoholischen Kalilösung stehen gelassen, wobei er leicht und vollständig verseift wurde. Das Produkt wurde in Wasser gelöst, filtrirt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei die neue Säure in Form von gelben Flocken ausgeschieden wird, die am besten zunächst mit Aether extrahirt werden. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium hinterlässt die ätherische Lösung beim Verdunsten braune Krusten, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol die reine Säure in Form von kurzen, dicken fast farblosen Nadeln gibt, die bei der Analyse Zahlen liefert, welche mit der Formel

$$C^6H^4(NO^2)-CO-C(-CH^2-CH^2-CH^2)-COOH$$

übereinstimmen:

I. 0,2265 g Substanz gab
0,869 H^2O
0,4788 CO^2

II. 0,2467 g Substanz gab N = 13,5 ccm.

Berechnet für $C^6H^4(NO^2)-CO-C(CH^2-CH^2-CH^2)-COOH$

	Gefunden:
C = 57,83	C = 57,64
H = 4,41	H = 4,26
N = 5,62	N = 5,61

Die Paranitrobenzoyltetramethylencarbonsäure, aus Benzol umkrystallisirt, schmilzt bei 172°.

Sie löst sich ziemlich leicht in Benzol, Aether, Alkohol und Ligroin; krystallisirt aber am schönsten aus Benzol.

In Wasser ist die krystallisirte Säure fast unlöslich. Wird sie aber aus ihrer Lösung im Ammoniak durch Säure gefällt, so löst sich der amorphe Niederschlag beim Kochen mit Wasser in beträchtlicher Quantität auf und krystallisirt beim Abkühlen in langen, farblosen, diamantglänzenden Nadeln, die bei 183° schmelzen also um mehr als 10° höher wie aus Benzol. Dieselbe eigentümliche Erscheinung zeigt bereits die Benzoyltetramethylencarbonsäure, welche aus Aether in dicken bei 142—144° schmelzenden Prismen krystallisirt, dagegen aus Wasser in Form von Nadeln erhalten wird, die erst bei 149—150° schmelzen.

Die Salze der Paranitrobenzoyltetramethylencarbonsäure sind sehr beständig. Beim Auflösen der freien Säure in Ammoniak bekommt man leicht eine Lösung des Ammoniaksalzes, welche nach dem Entfernen von überschüssigem Ammoniak beim Verweilen über Schwefelsäure im Vacuum zur Darstellung anderer Salze benutzt wurde.

Das Silbersalz fällt auf Zusatz von Silbernitrat, als ein fast weisser, amorpher Niederschlag, welcher nach dem

Abfiltriren, Auswaschen mit Wasser und Trocknen zuerst im Vacuum, später aber bei 100°, analysirt wurde.

0,1990 g Substanz gaben 0,0601 g Ag.

Gefunden: Berechnet $C^6H^4(NO^2)—CO—C(—CH^2—CH^2—CH^2)—COOAg$

Ag = 30,20 % Ag = 30,34 %

Das Silbersalz scheint aus heissem Wasser in hellgelben Blättchen zu krystallisiren.

Das Kupfersalz wird auf Zusatz von Kupferacetat zu der Lösung des Ammoniaksalzes als hellgrüner, flockiger Niederschlag gefällt.

Das Bleisalz ist ein weisses, amorphes Pulver, welches in Wasser fast unlöslich ist.

Erhitzt man die freie Paranitrobenzoyltetramethylencarbonsäure für sich, so findet einige Grad über ihrem Schmelzpunkt reichliche Kohlensäureentwicklung statt unter Braunfärbung der Masse. Mehrere Versuche wurden angestellt, das freie Paranitrobenzoyltetramethylen aus dem Produkte zu isoliren, aber ohne Erfolg.

Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° findet eine regelmässige Kohlensäureabspaltung statt und auf Zusatz von Wasser und Extrahiren mit Aether bekommt man ein dickes gelbes Oel, welches wahrscheinlich Paranitrobenzoyltetramethylen ist, da aber dasselbe nicht krystallinisch erhalten werden konnte, bekam man keine guten Zahlen bei der Analyse. Ich denke diese Zersetzung weiter zu studiren.

Bei der Einwirkung von Trimethylenbromid auf den Paranitrobenzoylessigaether entstehen immer beträchtliche Quantitäten der freien Paranitrobenzoyltetramethylencarbonsäure, welche leicht aus der, von Paranitrobenzoyltetramethylencarbonsäureaether durch Umschütteln mit Aether, be-

freiten wässrigen Salzlösung durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Extrahiren mit Aether gewonnen werden kann.

Allylparanitrobenzoylessigaether.

Bei der Einwirkung von Trimethylenbromid auf Paranitrobenzoylessigaether gibt es noch eine mögliche Erklärung der Erscheinungen, welche nicht unberücksichtigt bleiben darf, nämlich dass das Trimethylenbromid zuerst Bromwasserstoff abspaltet unter Bildung von Allylbromid.

$$Br\,CH^2 - CH^2 - CH^2\,Br = HBr + CH^2 = CH - CH^2\,Br,$$

welch letzteres dann auf den Natriumparanitrobenzoylessigaether weiter einwirkt unter Bildung von Allylparanitrobenzoylessigaether:

$$\begin{array}{l} C^6\,H^4\,(NO^2) \\ | \\ CO \\ | \\ CH\,Na \\ | \\ COOC^2\,H^5 \end{array} + CH^2 = CH - CH^2\,Br = \begin{array}{l} C^6\,H^4\,(NO^2) \\ | \\ CO \\ | \\ CH - CH^2 - CH = CH^2 \\ | \\ COOC^2\,H^5 \end{array} + Na\,Br.$$

Es war daher nur nothwendig, um diesen zu prüfen, den Allylparanitrobenzoylessigaether selbst darzustellen.

Zu diesem Zweck wurden 10 g der reinen Natriumverbindung des Paranitrobenzoylessigaethers mit 11 g Allyljodid und etwas Alkohol solange auf dem Wasserbade erhitzt, bis eine Probe desselben beim Versetzen mit Wasser nicht mehr alkalisch reagirte. Nach Beendigung der Einwirkung wurde das Produkt mit Wasser verdünnt und das abgeschiedene Oel mit Aether ausgeschüttelt.

Beim Verdunsten des Aethers blieb der unreine Allylparanitrobenzoylessigaether in Form eines bräunlich gefärbten Oeles zurück, welches nach mehrstündigem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum fast vollständig erstarrte.

Nach dem Ausbreiten auf einem Thonteller wurde eine fast farblose, seidenglänzende Masse erhalten, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht rein erhalten wurde und bei der Analyse folgende Zahlen gab:

I. 0,2290 g Substanz gab
0,1129 g H^2O
0,5100 g CO^2

II. 0,1695 g Substanz gab N = 7,9

Berechnet für $C^6H^4 - \overset{\diagup NO^2}{CO} - \underset{\underset{CH^2 - CH = CH^2}{|}}{CH} - COOC^2H^5$ Gefunden:

C = 60,64 %	C = 60,72 %
H = 5,41 %	H = 5,47 %
N = 5,05 %	N = 5,08 %

Der Allylparanitrobenzoylessigaether schmilzt bei 45 bis 46° (der Paranitrobenzoyltetramethylencarbonsäureaether bei 62—63°). Er ist in Alkohol, Aether Benzol und Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich und krystallisirt am besten aus verdünntem Alkohol in farblosen, seideglänzenden Blättchen, die von den dicken Prismen des Paranitrobenzoyltetramethylencarbonsäureaethers total verschieden sind.

Am deutlichsten zeigt sich aber der grosse Unterschied zwischen diesen beiden Verbindungen bei dem Studium der Einwirkung von Kali auf dieselben. Während der Paranitrobenzoyltetramethylencarbonsäureaether bei der Verseifung glatt in die entsprechende Säure übergeht, gelingt es nicht, selbst bei der Anwendung sehr verdünnter Kalilösungen aus dem Allylparanitrobenzoylessigaether die freie „Allylparanitrobenzoylessigsäure“ darzustellen, sondern wird dieselbe im Entstehungszustande sofort gespalten unter Bildung von Paranitrobenzoesäure und anderer Produkte.

Ferner wurden Versuche angestellt, aus dem Allylparanitrobenzoylessigaether durch Abspaltung von Kohlensäure das Allylparanitroacetophenon darzustellen, in der Weise, dass derselbe mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° erwärmt wurde. Es entwickelte sich Kohlensäure und auf Zusatz von Wasser trübte sich die Flüssigkeit und beim Ausschütteln mit Aether bekommt man ein Oel, welches nach einigem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum erstarrte. Leider konnte dasselbe wegen Mangel an Material nicht untersucht werden.

Nach diesem Resultate halte ich es für wahrscheinlich, dass beim Erwärmen mit Schwefelsäure es vielleicht gelingen könnte aus den Alkylderivaten der Paranitrobenzoylessigaether die entsprechenden Säuren doch rein darzustellen.

Ich beabsichtige später Versuche über dieses Verhalten gegen Schwefelsäure anzustellen.

Paranitrobenzoyltrimethylencarbonsäure.

Zunächst schien es von Interesse zu probiren, ob bei der Einwirkung von Aethylenbromid statt Trimethylenbromid es möglich wäre Paranitrobenzoyltrimethylenderivate darzustellen, welche den durch die Einwirkung von Aethylenbromid auf Benzoylessigaether (Ber. XVI. 2138) entstehenden Benzoyltrimethylenderivaten entsprechen würden.

Erhitzt man 10 g Natriumparanitrobenzoylessigaether mit 9 g Aethylenbromid und etwas Alkohol in einem zugeschmolzenen Rohr auf 100°, so ist bereits nach zwei Stunden das Gemisch vollständig neutral geworden. Gibt man dann jetzt 0,5 g Natrium in absolutem Alkohol gelöst zu und erhitzt weiter 2 Stunden auf 100°, so bekommt man eine bräunlich gefärbte, klare Lösung, während auf dem Boden der Röhre eine dicke Kruste von Bromnatrium abgeschieden ist. Zur Isolirung der Produkte wird der Alkohol abdestillirt,

die zurückbleibende halbfeste Masse mit Wasser versetzt und mehrmals mit Aether extrahirt. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Abdestilliren des Aethers bekommt man ein bräunlich gefärbtes Oel, welches nach längerem Stehen krystallinisch erstarrt.

Zur Entfernung von beigemengten öligen Produkten werden die Krystalle zuerst auf einem Thonteller ausgebreitet und dann in siedendem Ligroin aufgelöst.

Beim Verdunsten dieser Lösung bekommt man den reinen Paranitrobenzoyltrimethylencarbonsäureaether in Form von goldgelben, grossen, aber schlecht ausgebildeten Prismen.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

I. 0,1580 g Substanz gab:
0,0755 g H^2O
0,3417 g CO^2

II. 0,1875 g Substanz gab:
0,0846 g H^2O
0,4073 g CO^2

Berechnet für $C^6H^4\overset{NO^2}{—}CO—\underset{CH^2—CH^2}{C}—COOC^2H^5$ Gefunden:

		I	II
C =	59,31	C = 58,96	59,18
H =	4,94	H = 5,30	5,01
N =	5,32	N = 5,41	

Es hat sich also Paranitrobenzoytrimethylencarbonsäureaether gebildet nach der folgenden Gleichung:

$$2\begin{array}{l} C^6H^4(NO^2) \\ | \\ CO \\ | \\ CHNa \\ | \\ COOC^2H^5 \end{array} + \begin{array}{l} CH^2Br \\ | \\ CH^2Br \end{array} = \begin{array}{l} C^6H^4(NO^2) \\ | \\ CO \\ | \\ C\begin{array}{l} \diagup CH^2 \\ \diagdown CH^2 \end{array} \\ | \\ COOC^2H^5 \end{array} + \begin{array}{l} C^6H^4(NO^2) \\ | \\ CO \\ | \\ CH^2 \\ | \\ COOC^2H^5 \end{array} + 2\,NaBr$$

Dieser Aether schmilzt bei 84° zu einer hellgelben Flüssigkeit, welche über 185° erhitzt sich unter Gasentwicklung zersetzt.

In Aether, Alkohol, Benzol und Ligroin ist er leicht löslich und krystallisirt am besten aus Ligroin und Aether beim langsamen Verdunsten.

Um zu beweisen, dass dieses Trimethylenderivat wirklich nach der obigen Gleichung gebildet wurde, wurde ähnlich verfahren, wie bei dem Paranitrobenzoyltetramethylencarbonsäureaether oben beschrieben, indem 5 g Natriumparanitrobenzoylessigaether mit 2,5 g Aethylenbromid und etwas Alkohol zwei Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt wurde, wobei eine Probe des Produktes beim Versetzen mit Wasser vollständig neutral reagirte. Hierauf wurde der Alkohol abdestillirt, die zurückbleibende halbfeste Masse mit Wasser versetzt und mit Aether mehrmals extrahirt. Die mit Wasser gut gewaschene und über Chlorcalcium getrocknete aetherische Lösung hinterliess beim Verdunsten ein dunkel gefärbtes Oel, welches in absolutem Alkohol gelöst wurde. Eine Probe dieser alkoholischen Lösung gab auf Zusatz von Eisenchlorid eine prachtvoll rotbraune Färbung, ein Beweis, dass Paranitrobenzoylessigaether dabei war.

Um die Natriumverbindung desselben darzustellen, wurden 0,5 g Natrium, in Alkohol gelöst, zugegeben, das Ganze mit dem gleichen Volumen Aether versetzt und zwei Stunden stehen gelassen, wobei eine beträchtliche Quantität eines hellgelben Pulvers abgeschieden wurde. Dieses wurde von der Mutterlauge durch Filtriren getrennt, mit reinem Aether gut ausgewaschen, über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet und analysirt.

0,4165 g Substanz gab 0,1205 $Na^2 SO^4$

Gefunden:	Berechnet für $C^6H^4(NO^2).CO-CHNa-COOC^2H^5$
Na = 9,37 %	Na = 8,88 %

Es war also ohne Zweifel die Natriumverbindung des Paranitrobenzoylessigaethers.

Die von der Natriumverbindung abfiltrirte aetherische Lösung wurde zunächst mit Wasser gut gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether abdestillirt. Es blieb ein dunkelgefärbtes Oel zurück, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte. Zur Reinigung wurden die Krystalle auf einen Thonteller ausgebreitet und dann mehrmals aus Benzol umkrystallisirt. Die so erhaltenen goldgelben Nadeln besassen genau das Aussehen und Eigenschaften des Paranitrobenzoyltrimethylencarbonsäureaethers und waren ohne Zweifel mit demselben identisch.

Es ist also bewiesen, dass das Trimethylen-Derivat nach der oben angegebenen Gleichung direkt und ohne Bildung von isolirbaren Zwischenkörpern entsteht. Wahrscheinlich findet eine ähnliche Umsetzung statt bei der Bildung der Acetyl- und Benzoylderivate des Tri- und Tetramethylens, wie auch bei der der Tri- und Tetramethylencarbonsäureaether aus Malonsäureaether und Aethylen resp. Trimethylenbromid.

Um die freie Paranitrobenzoyltrimethylencarbonsäure zu gewinnen, wurde der reine Aether mit einer ziemlich concentrirten alkoholischen Kalilösung etwa eine Stunde stehen gelassen, wobei das Ganze sehr leicht verseift wurde.

Das Produkt wurde in Wasser gegossen und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei die Säure zuerst ölig später krystallinisch sich abscheidet; sie wird am besten mit Aether extrahirt. Beim Verdunsten der aetherischen Lösung erhält man die reine Säure in schönen, farblosen Nadeln, die bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

I. 0,1315 g Substanz gab:

0,0490 g H^2O
0,2711 g CO^2

II. 0,1719 g Substanz gab: N = 10,2 ccm.

Berechnet für $C^6H^4\begin{cases} NO^2 \\ CO - C - COOH \\ \quad\;\; CH^2 - CH^2 \end{cases}$ Gefunden:

C = 56,16 %	C = 56,21 %
H = 3,82 %	H = 4,13 %
N = 5,95 %	N = 6,11 %

Es war also die Paranitrobenzoyltrimethylencarbonsäure entstanden durch einfaches Verseifen des Aethers. Aus Aether umkrystallisirt schmilzt sie bei 176°, kocht man aber die feinvertheilte Säure mit Wasser, so löst sie sich in beträchtlicher Quantität auf und krystallisirt beim Abkühlen in schönen, lebhaft glänzenden Nadeln, die erst bei 190° schmelzen. Die Säure ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Ligroin; dagegen in Wasser schwer.

Das Ammoniaksalz erhält man durch Auflösen der Säure in verdünntem Ammoniak.

Das Silbersalz wird auf Zusatz von Silbernitrat zu der, von überschüssigem Ammoniak durch Stehen über Schwefelsäure im Vacuum, befreiten Lösung des Ammoniaksalzes als dicker, weisser, amorpher Niederschlag erhalten. Dasselbe wurde abfiltrirt, mit Wasser gut gewaschen und getrocknet zuerst über Schwefelsäure im Vacuum, später bei 60° und analysirt mit dem folgenden Resultat:

0,2184 g Substanz gab 0,665 Ag

Berechnet	Gefunden:
Ag = 30,33 %	Ag = 30,37 %

Das Bleisalz wird auf Zusatz von Bleinitrat aus der Lösung des Ammoniaksalzes als hellgelber, amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten.

Das Kupfersalz ist schön hellgrün gefärbt.

Aehnliche Versuche wie bei der Paranitrobenzoyltetramethylencarbonsäure wurden angestellt, um wo möglich das Paranitrobenzoyltrimethylen zu gewinnen; indessen gelang es auch in diesem Falle nicht ein Produkt rein genug zum Analysiren zu bekommen.